

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07157957 A**

(43) Date of publication of application: **20 . 06 . 95**

(51) Int. Cl.

D04H 3/00
D01F 1/10
D01F 6/94
D04H 1/42
D04H 1/72
D04H 3/03

(21) Application number: **06035380**

(22) Date of filing: **07 . 02 . 94**

(30) Priority: **14 . 10 . 93 JP 05281978**

(71) Applicant: **KANEBO LTD**

(72) Inventor: **TEJIMA TSUTOMU**
MIZUKAMI YOSHIKATSU
AGARI KATSUMI
FUKUMOTO YOKO
TANAKA YUTAKA

(54) **PRODUCTION OF ANTIMICROBIAL NONWOVEN
FABRIC COMPRISING POLYURETHANE
ELASTIC FILAMENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain antimicrobial nonwoven fabric comprising polyurethane elastic filaments having excellent thermal performance and to provide a method for producing the nonwoven fabric industrially and advantageously.

CONSTITUTION: A molten thermoplastic polyurethane elastic material is mixed with a polyisocyanate compound and an antimicrobial agent and spun from fine holes to give filaments, which are sent by a high-speed air flow, sprayed, piled in a sheetlike state and collected to give a method for producing antimicrobial nonwoven fabric comprising polyurethane elastic filaments.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-157957

(43)公開日 平成7年(1995)6月20日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 4 H 3/00	E	7199-3B		
D 0 1 F 1/10		7199-3B		
6/94		7199-3B		
D 0 4 H 1/42	U	7199-3B		
1/72	A	7199-3B		

審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-35380	(71)出願人	000000952 鐘紡株式会社 東京都墨田区墨田五丁目17番4号
(22)出願日	平成6年(1994)2月7日	(72)発明者	手島 勉 山口県防府市緑町1丁目10番20-807号
(31)優先権主張番号	特願平5-281978	(72)発明者	水上 義勝 大阪市都島区友渕町1丁目6番1-408号
(32)優先日	平5(1993)10月14日	(72)発明者	上利 勝美 山口県防府市泉町24番1号
(33)優先権主張国	日本 (J P)	(72)発明者	福本 洋子 山口県防府市大字江泊483
		(72)発明者	田中 豊 大阪市都島区友渕町1丁目5番2-315号

(54)【発明の名称】 ポリウレタン弾性フィラメントよりなる抗菌性不織布の製造方法

(57)【要約】

【目的】本発明の目的は熱的性能の優れたポリウレタン弾性フィラメントよりなる抗菌性不織布及びこのような不織布を工業的に製造する方法を提供する。

【構成】溶融した熱可塑性ポリウレタン弾性体に、ポリイソシアネート化合物および抗菌剤を添加し、混合混練した後、細孔より紡出されたフィラメントを高速気流に随伴させて噴射し、シート状に堆積、捕集することを特徴とするポリウレタン弾性フィラメントよりなる抗菌性不織布の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶融した熱可塑性ポリウレタン弾性体にポリイソシアネート化合物および抗菌剤を添加し、混合混練した後、細孔より紡出されたフィラメントを高速気流に随伴させて噴射し、シート状に堆積捕集することを特徴とするポリウレタン弾性フィラメントよりなる抗菌性不織布の製造方法。

【請求項 2】 抗菌剤が銀イオンを担持させたリン酸塩系化合物である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 混合混練に回転部を有する混練装置を用いることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明はポリウレタン弾性フィラメントよりなる不織布の製造方法に関するものであり、更に詳しくはメルトブロー法により熱的性能に優れ、しかも長期にわたり安定して抗菌性能を発揮することができるポリウレタン弾性フィラメントよりなる抗菌性不織布の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、不織布の市場が急速に拡大している。中でもメルトブロー法による不織布は、ソフト性、ドレープ性、優れた濾過特性等を併せ持つことから需要が急増している。一方このような不織布分野でもますます高性能、高機能性を持つものが要求されている。特に抗菌性能を有する不織布は各種の分野に応用が可能であることからその開発は強く要望されている。

【0003】 抗菌性能を有する不織布として従来より各種のものが提案されている。たとえば特開平 2-264078 号公報には不織布を構成する繊維間に、無機化合物である抗菌性ゼオライトの微粒子を混入せしめて、細菌や白せん菌等の増殖を抑制する持続的な抗菌作用を発揮する不織布が提案されている。また、特開平 4-194079 号公報、特開平 4-272273 号公報には熱可塑性重合体の長繊維あるいは短繊維からなる不織布にキチンの脱アセチル化合物とセルロース微粉体とからなる複合体を、固着させることにより抗菌性能を有する不織布が提案されている。しかしながらこれ等の不織布は非弾性のポリエステル、ポリアミド、あるいはポリオレフィン等のゴム状弾性を持たない繊維から構成された不織布である。ポリウレタン弾性体より不織布を得る方法としてはたとえば特公昭 59-223347 号公報に、メルトブロー法によるポリウレタン不織布の製造法が提案されている。しかしながらこの不織布は抗菌性能についてはなんら考慮されていない。以上のようにメルトブロー法によりポリウレタン弾性フィラメント不織布に抗菌性能を付与させる試みは全くなされていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は熱的性

能の優れたポリウレタン弾性フィラメントよりなる抗菌性不織布を提供するにあり、他の目的はこのような不織布を工業的に有利に製造する方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の抗菌性不織布の製造方法は、溶融した熱可塑性ポリウレタン弾性体に、ポリイソシアネート化合物および抗菌剤を添加し、混合混練した後、細孔より紡出されたフィラメントを高速気流に随伴させて噴射し、シート状に堆積、捕集することを特徴とする。

【0006】 本発明に適用するポリウレタン弾性体としては、公知のセグメントポリウレタンが使用されるが、特に溶融紡糸可能な熱可塑性ポリウレタンが適している。このようなポリウレタン弾性体は分子量 500~6000 の低融点ポリオール、たとえばジヒドロキシポリエーテル、ジヒドロキシポリエステル、ジヒドロキシポリカーボネート、ジヒドロキシポリエステルアミド等と分子量 500 以下の有機ジイソシアネート、たとえば P、P' - ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、2, 6 - ジイソシアネートメチルカプロエート、ヘキサメチレンジイソシアネート等と分子量 500 以下の鎖伸長剤、たとえばグリコール、アミノアルコール、あるいはトリオールとの反応により得られるポリマーである。これらのポリマーのうち、特に良好なものは、ポリオールとしてポリテトラメチレングリコール、またはポリ ϵ - カプロラクトン、あるいはポリブチレンアジペートを用いたポリウレタンである。また、有機ジイソシアネートとしては、P、P' - ジフェニルメタンジイソシアネートが好適である。また鎖伸長剤としては P、P' - ビスヒドロキシエトキシベンゼンおよび 1, 4 - ブタンジオールが好適である。

【0007】 本発明に使用するポリイソシアネート化合物とは、分子内に少なくとも 2 個のイソシアネート基を有する化合物で、平均分子量 400 以上のものが好適であり、たとえばポリウレタン弾性体の合成に使用する分子量 500~6000 のポリオールに 2 倍モル量の分子量 500 以下の有機ジイソシアネートを反応させて合成することができる。この時ポリオールとして 3 個以上の水酸基を有する化合物を使用してもよい。また有機ジイソシアネート 2 量体も用いられる。好適なポリイソシアネート化合物としては、分子量 500~2000 の両末端に水酸基を有するポリテトラメチレングリコール、ポリカプロラクトン、あるいはポリブチレンアジペートに P、P' - ジフェニルメタンジイソシアネートを 2 倍モル付加させた化合物を挙げることができる。本発明においては 1~30 重量%の抗菌剤を含有するものが用いられる。

【0008】 抗菌剤を含有するポリイソシアネート化合

物の添加量は、該ポリイソシアネート化合物と熱可塑性ポリウレタン弾性体との混合物に対して3〜30重量%が好適であり、特に5〜20重量%が好適である。

【0009】添加量は使用するポリイソシアネート化合物の種類により異なるものであるが、添加量が少ない場合は目的とするポリウレタン不織布の熱的性能の改良が不十分である。また添加量が多過ると混合不均一、糸質低下等を生じ易く、また紡糸操作性が不安定となり好ましくない。

【0010】本発明に使用する抗菌剤としては、ポリウレタン弾性体の熔融温度での耐熱性を有し、ポリイソシアネート化合物と反応しない抗菌剤が好適であり、たとえば抗菌性を有するゼオライト微粒子、あるいは銀イオン等の抗菌性を有する金属イオンを担持させたリン酸塩系化合物等が用いられる。特に銀イオンの抗菌性を有する金属イオンを担持させたリン酸塩系化合物は各構成イオンが3次元網目を作っており、化学的物理的に非常に安定であり、また粒子径も微粒子状として容易に得ることができるため好適である。

【0011】本発明で用いる抗菌剤微粒子の平均粒径は粒度分布にもよるが0.1〜2.5 μ mが好ましく、より好ましくは0.3〜1.0 μ mである。微粒子の平均粒径が0.1 μ m未満では、凝集が起こり易く、分散装置、分散剤を用いても均一微分散が困難となる恐れがある。また2.5 μ mを超えると均一分散状態が得られても繊維性能を考慮すれば好ましくない。更に10 μ m以上の凝集粒子が存在すると、紡糸濾過圧が短時間で上昇したり、糸切れが多発するため操作上好ましくない。

【0012】ポリイソシアネート化合物に該抗菌剤を含有せしめる方法はポリイソシアネート化合物を合成した後に抗菌剤を添加し分散させることも可能であるが、ポリイソシアネート化合物は空気中の水分により変質し易いものであるため、ポリイソシアネート化合物を合成する前に分散させるのが好適である。たとえばポリオールに抗菌剤を添加し、ホモミキサー等の攪拌装置により十分に分散させ、必要があれば濾過あるいは沈降により粗大粒子を除去した後に有機ジイソシアネート化合物と反応させて化合物を合成する。

【0013】抗菌剤の含有量はポリイソシアネート化合物と該抗菌剤との混合物に対し1〜30重量%が好適であり、特に好ましくは5〜20重量%である。含有量が30重量%を超えると、ポリイソシアネート化合物の流動性が低下し取扱いが困難となる恐れがある。また含有量が1重量%未満では多量に添加しなければならないため紡糸操作性上好ましくない。

【0014】本発明による抗菌剤の添加量は熱可塑性ポリウレタン弾性体とポリイソシアネート化合物および該抗菌剤との混合物に対し、0.1〜5重量%が好適であり、特に好ましくは0.2〜3重量%である。添加量が5重量%を超えるとポリウレタン弾性糸の曳糸性が減少

し、紡糸時に太糸が発生したり、ショットが発生し易くなる。また添加量が0.1重量%未満となれば抗菌性能が不十分となる。

【0015】本発明のポリウレタン弾性フィラメントよりなる抗菌性不織布は上記熱可塑性ポリウレタン弾性体に、製造工程に添加、混練されたポリイソシアネート化合物が、繊維形成後反応して架橋結合を生成するため、原料として用いる熱可塑性ポリウレタン弾性体とは全く性状が異なり、再熔融は不能となり、またジメチルホルムアミド、あるいはテトラヒドロフラン等の溶剤にも室温では不溶となる。このため本発明の不織布は強度が大きく、伸長回復性、熱的性能の優れたものとなる。

【0016】本発明の方法におけるポリイソシアネート化合物は、得られる不織布の物性を向上させるばかりでなく、更に紡糸工程においてポリウレタン弾性体の熔融粘度を低下させる効果があるため、紡糸温度を下げる事が可能となり、このためポリウレタン弾性体の熱分解を避けることが容易となり、紡糸操作性が向上する。また不織布として堆積されたポリウレタン弾性繊維が相互に粘着し易くなるため、後述する如く不織布をプレスすることにより接着剤等を使用することなく強固に接合することが容易となる。

【0017】本発明の不織布の製造は、熱可塑性ポリウレタン弾性体を熔融押出する部分、ポリイソシアネート化合物および抗菌剤混合物を添加し混合する部分および不織布用の紡糸ヘッドを備えた紡糸装置により実施することが好適である。このような紡糸装置としては、紡糸中に改質剤を添加するために用いられる公知の装置を使用することができる。また不織布用の紡糸ヘッドとしては、公知の形状のものが使用できるが、特に熔融したポリマーを吐出するノズルとその両側に加熱空気を噴出するスリットを備えた紡糸ヘッドが好適である。このような紡糸ヘッドは、たとえば特公昭41-7883号公報に記載されている、ポリイソシアネート化合物および抗菌剤の混合物を熔融状態のポリウレタン弾性体に添加混合する部分には、回転部を有する混練装置を使用することも可能であるが、駆動部のなく装置が簡便な静止系混練素子を有する混合装置を使用することが好ましい。静止系混練素子を有する装置としては、公知のものをいことができる。静止系混練素子の形状およびエレメント数は使用する条件により異なるものであるが、ポリウレタン弾性体とポリイソシアネート化合物および抗菌剤とが紡糸口金から吐出される前に十分に混合が完了しているように選定することが肝要である。しかしながら、静止系混練素子管内は長期間の使用により除々にゲル状物等で閉塞していくため、一ヶ月以上に及ぶ長期間の連続操作の場合には、回転部を有する混練装置を用いることが好ましい。特に押出機内において熱可塑性ポリウレタン弾性体を熔融押出する部分、ポリイソシアネート化合物および抗菌剤の混合物を注入する部分、および混

合、混練する部分を有するミキシングタイプの押出機を用いることが好適である。

【0018】以下に本発明の実施の態様の一例を説明する。ホッパーから熱可塑性ポリウレタン弾性体のペレットを供給し、押出機で加熱溶融する、溶融温度は190～230℃の範囲が好適である。一方抗菌剤を含有するポリイソシアネート化合物は、供給タンク内で100℃以下の温度で溶融し、予め脱泡しておく。溶融温度は高過ぎるとポリイソシアネート化合物の変質を生じ易いため溶融可能な範囲で低い方が望ましく、室温から100℃の間の温度が適宜用いられる。溶融した抗菌剤を含有するポリイソシアネート化合物を計量ポンプにより計量し、要すればフィルターにより濾過し押出機の先端に設けられた会合部で溶融されたポリウレタン弾性体に添加する、抗菌剤を含有するポリイソシアネート化合物とポリウレタン弾性体とは静止系混練素子を有する混練装置によって混練される。この混合物は計量ポンプにより計量され、紡糸ヘッドに導入される。紡糸ヘッドは通常の不織布紡糸用の装置を用い得るが、できるだけ該混合物の滞留部分の少ない形状に設計することが好ましい。必要により紡糸ヘッド内に設けられた濾層で金網あるいはガラスビーズ等の濾材により異物を除去した後、該混合物は列状に配設された口金から吐出され、スリットから噴出する加熱された高速気流により随伴延伸されて移動するネット上に堆積捕集される。ネット上に捕集されたウェブは必要により、直ちにローラー等でプレスし不織布として引取られる。

【0019】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中「％」，「部」とあるのは特に明示しないかぎりそれぞれ「重量％」，「重量部」を表わす。

【0020】実施例1

分子量850のポリテトラメチレングリコール600部を80℃に加熱し、リン酸塩系抗菌剤ノバロンAG-3*

*00（東亜合成化学工業（株）製、平均粒径0.5μm）30部を加え、ホモミキサーで3時間攪拌し分散させた。この混合物を減圧して水分を除去した後、P，P' - ジフェニルメタンジイソシアネート370部を加え、窒素気流中でゆるやかに攪拌しながら80℃で更に30分間加熱反応させてノバロンを3％含有するポリイソシアネート化合物を得た。

【0021】更に同様の方法により、ノバロンを0％，7％，15％，25％含有するポリイソシアネート化合物をそれぞれ別の供給タンクに調整した。

【0022】ゼオライト系抗菌剤バクテキラー（鐘紡（株）製）を含有するポリイソシアネート化合物もノバロン含有ポリイソシアネート化合物と同様な方法により、それぞれ3％，7％，15％，25％に調整した。

【0023】一方、分子量1000のポリテトラメチレングリコールをソフトセグメントとし、ジイソシアネート化合物としてP，P' - ジフェニルメタンジイソシアネート、鎖伸長剤としてP，P' - ビスヒドロキシエトキシベンゼンを用いて重合し、熱可塑性のポリウレタン弾性体ペレットを得た。

【0024】このようにして得たポリウレタン弾性体ペレットと抗菌剤含有ポリイソシアネート化合物を原料として、抗菌剤含有ポリイソシアネート化合物供給装置および静止系混練素子からなる混練部を備えた押出機と一列に並んだノズルの両側に加熱空気噴射用スリットを有する紡糸ヘッドを用いて不織布を製造した。

【0025】ポリイソシアネート化合物量は熱可塑性ポリウレタン弾性体と該ポリイソシアネート化合物との混合物に対して10％～13％の範囲内においてノバロン、バクテキラーの含有量を変化させた場合の抗菌性能および紡糸状況の結果を表1に示す。

【0026】

【表1】

No.	ポリイソシアネート化合物 添加量 (%)	ノバロン 添加量 (%)	バクテキラー 添加量 (%)	抗菌性能	紡糸状況
1-1	13.0	0	0	×	良好
1-2	13.0	0.05	0	×	"
1-3	12.9	0.4	0	○	"
1-4	12.4	0.93	0	◎	"
1-5	11.3	2.0	0	◎	"
1-6	10.0	3.3	0	◎	"
1-7	12.9	0	0.4	○	"
1-8	12.4	0	0.93	◎	"
1-9	11.3	0	2.0	◎	"
1-10	10.0	0	3.3	◎	時々ショットの 発生が見られる

【0027】抗菌性能は1.5gの不織布に黄色ブドウ球菌又は肺炎桿菌の緩衝液を注加し、密閉容器中150回/分で1時間振蕩後の生菌数を計測し、注加懸濁液の菌数に対する減少率により表2の如く評価した。

【0028】

【表2】

菌減少率	抗菌性能
30%未満	×
30～60%未満	△
60～90%未満	○
90%以上	◎

* 得られる抗菌剤含有不織布は優れた抗菌性能を有することがわかる。バクテキラー3.3%含有させたものは紡糸状況が不安定でショットの混入する傾向があった。

【0030】実施例2

実施例1で用いたポリウレタン弾性体ペレットおよび、ノバロンを3%、7%、15%含有するポリイソシアネート化合物を原料として実施例1と同様の装置、方法により、ポリイソシアネート化合物の添加量を変化させた不織布を製造した。その結果を表3に示す。

【0031】

【表3】

30

【0029】表1から明らかな如く、本発明の方法によ*

No.	ポリイソシアネート化合物 添加量 (%)	ノバロン 添加量 (%)	抗菌性能	130℃熱 セット率 (%)	紡糸状況
2-1	0	0	×	65	やや太糸の混入 が見られる
2-2	5	0.88	◎	55	良好
2-3	10	0.75	◎	50	"
2-4	15	0.46	◎	45	"
2-5	20	0.62	◎	43	"
2-6	30	0.93	◎	41	時々ショットが 発生

【0032】130℃熱セット率とは、100%伸張した試料を10分間130℃の恒温室内に放置した時のセット率である。この値が小さい程耐熱性能が優れている。

【0033】表3より明らかな如く、本発明の方法により得られた不織布は優れた抗菌性能を有すると共に耐熱性能が一段と向上していることがわかる。

【0034】実施例3

静止系混練素子からなる混練部を回転部を有する混練装置に変更して使用する以外、実施例1と同様にして不織布を製造した。抗菌性能は実施例1と同レベルであり、紡糸状況は良好で、4～6ヶ月の長期連続操作が可能であった（実施例1では、1ヶ月前後で混練部の交換が必*

*要である）。

【0035】

【発明の効果】本発明の方法によって得られる抗菌性不織布はポリウレタン弾性フィラメントよりなるため、ソフト性、ドレープ性、濾過特性のみならず、優れた伸縮回復性を併せ持つことから、本発明不織布単独、あるいは各種素材との組合せ等により、食品分野、医療分野、あるいは産業資材分野等において、各種フィルター、各種包材、寝具、衣類、紙おむつ、生理用品、タオル、マスク、靴の中敷、スポーツウエア、各種スポーツ用品、包帯、パンソーコー等各種用途に幅広く用いられ得るものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

D 0 4 H 3/03

識別記号

庁内整理番号

A 7199-3B

F I

技術表示箇所